

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-272960

(43)Date of publication of application : 29.09.1992

(51)Int.Cl.

C08L 83/07

A61K 6/10

C08K 5/05

C08L 83/05

(21)Application number : 03-280345

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 02.10.1991

(72)Inventor : VOIGT REINER DR  
SCHWABE PETER  
KNISPEL GOTTFRIED DR  
FLINDT ROLAND

(30)Priority

Priority number : 90 4031759    Priority date : 06.10.1990    Priority country : DE

## (54) MODELING AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a modeling agent compsn. based on hydrophilized polysiloxane especially used in a dental field.

CONSTITUTION: An addition crosslinking silicone modeling agent compsn. contains (a) an org. polysiloxane containing at least two vinyl groups in its molecule, (b) org. polysiloxane containing no reactive group added any time, (c) org. polysiloxane containing at least two Si-H groups in its molecule, (d) a catalyst, (e) a filler and, further, a usual additive, an auxiliary agent and a colorant added any time and (f) a 10-16C aliphatic alcohol alkoxylated by a 2-10C alkoxy unit and acylated any time as a hydrophilizing agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-272960

(43) 公開日 平成4年(1992)9月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R P	8319-4J		
A 6 1 K 6/10		7019-4C		
C 0 8 K 5/05		7167-4J		
C 0 8 L 83/05				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-280345

(22) 出願日 平成3年(1991)10月2日

(31) 優先権主張番号 P 4 0 3 1 7 5 9 . 5

(32) 優先日 1990年10月6日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS  
CHAFT

ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルクー  
ゼン1・バイエルベルク (番地なし)

(72) 発明者 ライナー・フオイト

ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクー  
ゼン・アンデルリヒテンブルク4

(72) 発明者 ベーター・シュバーベ

ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクー  
ゼン・デウトバイラーシュトラッセ17

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 型取り剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 特に歯科の分野に使用される親水性化されたポリシロキサンに基づく型取り剤組成物を提供する。

【構成】 (a) 少なくとも2つのビニル基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(b) 随時、反応性基を含まない有機ポリシロキサン、(c) 2つ又はそれ以上のS-H基を分子内に含む有機ポリシロキサン、

(d) 触媒、(e) 充填剤及び随時更なる通常の添加剤、助剤及び着色剤、を含有し、更に(f) 親水性化剤として、2~10のアルコキシ単位でアルコキシル化されている随時アシル化されたC<sub>12</sub>~C<sub>18</sub>脂肪族アルコール、を含有する付加架橋するシリコーン型取り剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 少なくとも2つのビニル基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(b) 随時、反応性基を含まない有機ポリシロキサン、(c) 2つ又はそれ以上のS-H基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(d) 触媒、(e) 充填剤及び随時更なる通常の添加剤、助剤及び着色剤、を含有し、更に(f) 親水性化剤として、2～10のアルコキシ単位でアルコキシル化されている随時アシル化された $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪族アルコール、を含有する付加架橋するシリコーン型取り剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は特に歯科の分野に使用される親水性化されたポリシロキサンに基づく型取り剤(impression)及び複製組成物に関する。

【0002】特に本発明は歯を有する、数本の歯を有する及び歯を有さないあごの、及びプラスターモデルの正確な型を作るための付加架橋するビニルシリコーンペースト剤に関する。これらのペーストは、基剤ペーストを触媒ペーストと混合し、室温で架橋させるという冷加硫2成分シリコーンゴム系(室温加硫(RTV)系)である。

【0003】この種の系は公知である[参照例えば、R. G. グレイグ (Graig)、復元歯科材料、ザC. V. ムースベ社 (The C. V. Moosbe Co., St. Louis)、1980年、195頁]。

【0004】一般にこれらの組成物は、シリコーン油、充填剤、及び架橋剤を含む基剤ペースト及びシリコーン油、充填剤、及び触媒を含んでなる触媒ペーストを含んでなる。種々の型取り法に対して、組成物は種々の粘度で、例えばトレイ (tray) 適用法に対する混練りしうる且つ高粘度の組成物形で、また好ましくは注射器で適用するための中及び低粘度組成物形で供給される。

【0005】使用時に同量の、好ましくは重量又は容量で1:1の基剤及び触媒を混合して均一な混合物とし、これを注射器法及び/又はトレイ法によつて型を取るべきあごの部分に適用する。重付加反応による架橋後に、ゴム様の型を患者の口から取出し、続いてこの型をモデル化プラスターの水性スラリーを用いてキャストする。このプラスターが硬化した後、あごの状態の正確な複製が得られる。

【0006】付加架橋するシリコーンの型取り組成物は優秀な寸法安定性を有するけれど、疎水性である。従つて混合された型取り組成物を歯及び歯ぐきの湿つた表面に適用すると、その流動性が妨害され、或いは歯の周囲の空隙中に液体が残っていると、それを不満足にしか排除することができず、従つて架橋した型は欠陥を含む。一方疎水性のシリコーン型に水性プラスタースラリーをキャストする場合、表面媒体の不適合性のために空気泡の捕捉されることがあり、この結果欠陥のあるプラス

一のモデルが生成する。

【0007】これらの欠陥の原因はシリコーン型取り組成物を親水性化することによつて実質的に排除することができる。即ち米国特許第4,691,039号及び第4,752,633号はエトキシル化シロキサンを、また米国特許第4,657,953号はポリエーテルシリコーン及び含弗素シリコーン化合物を、シリコーン組成物に対する添加剤として記述している。独国特許公報第3,721,784号によれば、水溶性の及び殆んど不溶性の蛋白質が、エトキシル化シロキサン、脂肪族アルコール、脂肪酸、エステル及びミツロウ誘導体並びに含弗素化合物と組合せて使用できる。ヨーロッパ特許第231,420号は水吸収性/水吸着性の充填剤例えば $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 、 $CaCl_2$ 、 $K_2SO_4$ 、ゼオライト及びモレキュラーシーブの、シリコポリエーテルと組合せての添加を記述している。米国特許第4,782,101号及びヨーロッパ特許第268,347号は、添加剤としてポリオール脂肪酸エステル及びエトキシル化エステル並びに白金黒を含む付加架橋するシリコーン型取り剤組成物を示している。この後者は水素吸着剤として機能する。これは、S-H基含有架橋剤の、水性プラスタースラリーを用いる架橋された型のキャスト中における親水性化剤のOH基との反応で水素が発生し、これらの気泡が欠陥のあるプラスターの型をもたらすから必要である。

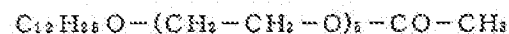
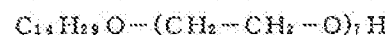
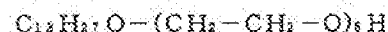
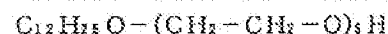
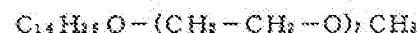
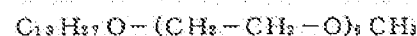
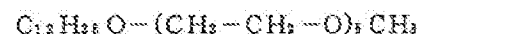
【0008】本発明は、水溶性の又は殆んど不溶性の蛋白質或いは水吸収性/水吸着性の充填剤を添加しなくても顯著に減少した水濡れ角度を有し且つ白金黒を添加しなくても欠陥のないプラスターの型を与える選択されたエトキシル化脂肪族アルコールの添加剤を含有する親水性化された付加架橋するシリコーン型取り剤組成物に関する。

【0009】従つて本発明は、室温で付加架橋し且つ (a) 少なくとも2つのビニル基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(b) 随時、反応性基を含まない有機ポリシロキサン、(c) 2つ又はそれ以上のS-H基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(d) 触媒、(e) 充填剤及び随時更なる通常の添加剤、助剤及び着色剤、を含有し、更に(f) 親水性化剤として、2～10のアルコキシ単位でアルコキシル化されている随時アシル化された $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪族アルコール、を含む親水性化されたポリシロキサンに基づく型取り剤組成物に関する。

【0010】基剤ペースト及び触媒ペーストの双方は、適当な成分(a)～(f)を混合することによつて製造される。基剤ペーストは(d)を除くすべての成分を含有することが可能であり、また触媒ペーストは(c)を除くすべての成分を含むことができる。所望の用途に対する最適な処方、簡単な予備実験で決定することができる。

【0011】本発明に従つて親水性化剤(f)として使用される特別なアルコキシ化脂肪族アルコール及びアシル化されたアルコキシ化脂肪族アルコールは、アルキレンオキシド2~10モル、好ましくはエチレンオキシド又はプロピレンオキシド2~10モル、特に好ましくはエチレンオキシド4~7モルと反応させ、次いで随時C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>モノカルボン酸、好ましくは酢酸でエステル化した炭素数10~16、好ましくは12~14の直鎖又は分岐鎖アルコールである。

【0012】本発明による親水性化剤の特別な例は以下の通りである：



及びこれらの混合物。

【0013】これらの親水性化剤は、基剤ペーストだけに、或いは基剤ペースト及び触媒ペーストに案分して、基剤ペースト及び触媒ペーストの全混合物に基づいて0.3~5.0重量%、好ましくは0.5~3.0重量%の量で添加される。

【0014】次の物質は本発明の組成物に対する原料として適当である。

【0015】シリコン油(a)は、不飽和の炭化水素基好ましくはビニル基を少なくとも2つの珪素原子上に含有し且つペースト組成物の所望の粘度に依存して20℃で500~200,000mPa・sの範囲の粘度を有するポリジメチルシロキサンである。

【0016】シリコン油(b)は20℃で50~2000mPa・sの粘度を有するトリメチルシロキシ末端のポリジメチルシロキサンである。

【0017】架橋剤(c)は水素原子を分子内の少なくとも2つの珪素原子上に含むポリジメチルシロキサンである。

【0018】触媒(d)は好ましくはヘキサクロル白金(IV)酸から製造される白金錯体である。これらの化合物も公知である。付加架橋反応を促進する他の白金化合物も適当である。例えば米国特許第3,715,334号、第3,775,352号、及び第3,814,730号

#### 実施例

2	10部 C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> H
3	10部 C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> CO-CH <sub>3</sub>
4	10部 C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> H
5	20部 C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> H
6	10部 C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> CO-CH <sub>3</sub>

に記述されている如き白金-シロキサン錯体は非常に適当である。

【0019】充填剤(e)は微粉碎した石英、クリストバライト、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、珪藻土、未処理又は処理表面を有する沈殿及び焼成シリカを意味するものと理解される。

【0020】着色剤は基剤ペーストと触媒ペーストを区別するために、また混合を監視するために使用される。無機及び有機の着色顔料が普通使用される。

【0021】新しく混合したペースト状態において、本発明による親水性化された型取り剤組成物は、湿つたエナメル質及び湿つた素ぎに良好な親和性を有する。更に架橋した型は、患者の口から型を取出してから普通の30分の時間内に、プラスターモデルに欠陥をもたらす水素の発生もなく水性プラスタースラリーをキャストすることができる。

【0022】下記の実施例は本発明を例示する。中粘度の付加架橋するシリコン型取り組成物の処方、低及び高粘度の且つ混練りしうる型取り組成物の及び低粘度の複製組成物の代表でもある。下記の部は重量部である。

#### 【0023】

##### 【実施例】実施例1(対照例)

23℃で10,000mPa・sの粘度を有するビニル末端ポリジメチルシロキサン290部、23℃で300mPa・sの粘度を有するSiH基含有のポリジメチルシロキサン180部、細かい石英砂515部、85℃の融点を有する水素化ヒマシ油10部及び無機着色顔料5部を混練り、機中で混合することによつて基剤ペーストを製造した。この混合工程中、ペーストを95℃の温度まで暖め、続いて室温まで冷却した。

【0024】23℃で5000mPa・sの粘度を有するビニル末端のポリジメチルシロキサン463部、細かい石英砂525部及び85℃の融点を有する水素化ヒマシ油10部を混練り機中で混合することによつて触媒ペーストを製造した。このペーストを混合しながら95℃の温度まで加熱し、室温まで冷却し、続いて白金及びジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体2部と混合した。

##### 【0025】実施例2~7(本発明による)

2つのペーストの組成物及び製造法は実施例1と同じであつた。但し次の添加剤を基剤ペースト各1000部と混合した。

#### 【0026】

7 20%  $C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_8CO-CH_3$ 8 (対照例) 10%  $C_8H_{17}-C_6H_4-O(CH_2-CH_2O)_8H$ **適用試験:**

型取り組成物の適用性に対する必要条件は、それらが米国歯科協会のISO 4823標準及び明細第19号の必要条件を満足することである。更に濡れ角度を親水性効果の証拠として決定し、またプラスター試験試料のこすり強度をプラスターの型の、架橋した型取り組成物との親和性の証拠として決定する。最後の2つの方法を以下に記述する。

**【0027】こすり (scrape) 強度試験:**

基剤ペースト10g及び触媒ペースト10gを、23℃及び相対大気湿度50%下に混合ブロック上において、30秒以内にスパチュラで均一に混合し、溝つきのブロック(DIN 13913, 第3図)に移す。混合を始めてから15分後に架橋したシリコンの円板を除去し、そして23℃及び相対大気湿度50%で30分間貯蔵する。次いでこのシリコンの円板を同一直径及び高さ2cmのプラスチック環で覆い、これに水性プラスターラリー [ジオストーン (Geoslon<sup>®</sup>) 100g/水 23g] を満し、ガラス板で覆う。プラスターを真空下に混合してから1時間後に、プラスター試験試料をシリコン板から分離する。

【0028】モデル化装置でこすりを模倣するために、直径4.3mm及びV型刃を有するスチール環を、70g (重り100g) 及び35g (重り50g) の負荷下に26mm/分の速度でプラスター表面で4.8mmの間、環を垂直にして引張る。軌跡の巾 (弦) を、スクリーマイクロメータ接眼レンズを用い、倍率20倍の立体顕微鏡により斜角入射光で測定する。測定値は最大1\*30

\* 5µmの不確かさで再現性がある。

【0029】軌跡巾の平均をµmで示す。各巾は3つの隣る軌跡上での3回の測定に基づく。平均値の平均及び最大標準偏差はそれぞれ8µm及び22µmである。

【0030】両負荷に対する軌跡の巾が<300µmの場合、生成物は耐こすり性と見なされる。「無耐こすり性」として見なされる生成物は100gの重りのもとで軌跡巾が>400µmのものである。

**【0031】濡れ角度の測定:**

基剤ペースト20g及び触媒ペースト20gを、23℃及び相対大気湿度50%下に混合ブロック上において30秒間スパチュラで均一に混合し、ガラス板に接合した周囲寸法9×5×0.5cmのプラスチックにし、そしてポリエステルフィルムで被覆する。混合を開始してから15分後に、架橋したシリコンプレート除去する。23℃及び相対大気湿度50%で24時間貯蔵した後、ガラスに面したシリコンプレート面上に水滴を置き、濡れ角度を測定する。

【0032】ビデオ系を用いることにより、液体の固体基材上での動的濡れ挙動を直接測定し、評価する。49の濡れ角度の測定を15秒間行う。最初の濡れ角度は1秒後の濡れ角度値として定義した (3つの値の平均)。13秒後の、少なくとも10回の測定の濡れ角度の平均を示す (時間範囲約11~15秒)。

**【0033】結果****【0034】****【表1】**

実施例	親水性化剤	プラスター試験こすり強度		濡れ角度	
		軌跡巾 (µm)		t=1秒	t=13秒
1	なし	322±17		99±2	100±3
2	1% $C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_8H$	357±17		74±4	44±2
3	1% $C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_8CO-CH_3$	364±17		77±3	45±2
4	1% $C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_8H$	331±13		79±5	62±3
5	2% $C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_8H$	344±17		58±2	33±3
6	1% $C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_8CO-CH_3$	348±13		72±3	53±2
7	2% $C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_8CO-CH_3$	363±13		61±4	40±1
8	1% $C_8H_{17}-C_6H_4-O(CH_2-CH_2O)_8H$	490±14		84±3	48±4

本発明の特徴及び態様は以下の通りである:

1. (a) 少なくとも2つのビニル基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(b) 随時、反応性基を含まない有機ポリシロキサン、(c) 2つ又はそれ以上のSi-H基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(d) 触媒、(e) 充填剤及び随時更なる通常の添加剤、助剤及び着色剤、を含有し、更に(f) 親水性化剤として、2~10のアルコキシ単位でアルコキシル化されている随時アシル化された $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪族アルコール、

を含有する付加架橋するシリコン型取り剤組成物。

【0035】2. 親水性化剤が、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド2~10モルと反応させ、随時 $C_6 \sim C_{18}$ モノカルボン酸でメチル化又はエステル化した直鎖又は分岐鎖 $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪族アルコールである上記1によるシリコン型取り剤組成物。

【0036】3. 親水性化剤がエチレンオキシド4~7モルと反応させ、そして随時酢酸でメチル化又はエステル化した直鎖又は分岐鎖 $C_{10} \sim C_{18}$ 脂肪族アルコールで

7

ある上記1によるシリコーン型取り剤組成物。

【0037】4. 親水性化剤を、全混合物に基づいて0.3～5.0重量%の量で添加する上記1及び2によるシリコーン型取り剤組成物。

【0038】5. 歯の、粘膜の、及びモデルの型を作るために用いる上記1～4によるシリコーン型取り剤組成物。

【0039】6. (a) 少なくとも2つのビニル基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(b) 随時、反応性基を含まない有機ポリシロキサン、(c) 2つ又はそれ以上のS-H基を分子内に含む有機ポリシロキサン、(d) 触媒、(e) 充填剤及び随時更なる通常の

8

添加剤、助剤及び着色剤、及び(f) 親水性化剤として、2～10のアルコキシ単位でアルコキシ化されている随時アシル化されたC<sub>10</sub>～C<sub>18</sub>脂肪族アルコール、を含有する付加架橋するシリコーン型取り剤組成物を製造するに際して、基剤ペーストAを、成分(d)を除く成分(a)～(f)を随意の量で混合することによつて製造し、触媒ペーストBを、いずれかの量の(c)を除く成分(a)～(f)を混合することによつて製造し、そしてその場で使用しうる型取り剤組成物を、同量のA及びBを互いに混合することによつて製造する、ことからなる該シリコーン型取り剤組成物の製造法。

フロントページの続き

(72)発明者 ゴットフリート・クニシュベル  
ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクー  
ゼン・リヒャルトーフグナーシュトラ  
セ3

(72)発明者 ローラント・フリンツ  
ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・カル  
クベーク2